

558,834

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年1月27日 (27.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/007287 A1

(51) 国際特許分類: B01J 27/24, B01D 53/86, B01J 31/02, 32/00, C01B 31/10, D01F 9/18

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010138

(22) 国際出願日: 2004年7月15日 (15.07.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-275337 2003年7月16日 (16.07.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シナノケンシ株式会社 (SHINANO KENSHI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒3860498 長野県小県郡丸子町大字上丸子 1078 Nagano (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 橋爪 仁 (HASHIZUME, Hitoshi) [JP/JP]; 〒3860498 長野県小県郡丸子町大字上丸子 1078 シナノケンシ株式会社内 Nagano (JP). 清水 誠 (SHIMIZU, Makoto) [JP/JP]; 〒3860498 長野県小県郡丸子町大字上丸子 1078 シナノケンシ株式会社内 Nagano (JP). 八幡 富男 (YAWATA, Tomio) [JP/JP]; 〒3860498 長野県小県郡丸子町大字上丸子 1078 シナノケンシ株式会社内 Nagano (JP). 木村 睦 (KIMURA, Mutsumi) [JP/JP]; 〒3868567 長野県上田市常田3丁目15番1号 信州大学繊維学部機能高分子学科内 Nagano (JP).

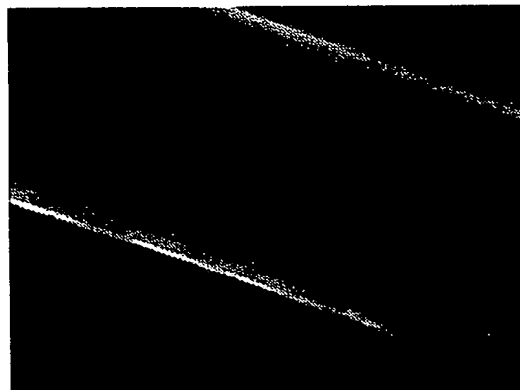
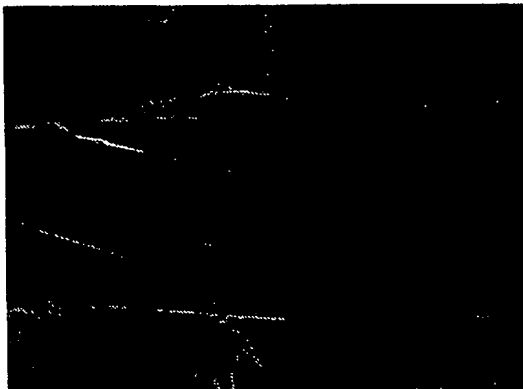
(74) 代理人: 綿貫隆夫 (WATANUKI, Takao); 〒3800935 長野県長野市中御所 3-12-9 クリエイセンタービル Nagano (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: HAZARDOUS SUBSTANCE DECOMPOSER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 有害物質分解材およびその製造方法



FE-SEM 700°C

(57) Abstract: A hazardous substance decomposer excelling in the capability of decomposing hazardous substances. In particular, the hazardous substance decomposer is characterized in that a catalyst is supported on a silk firing product obtained by subjecting a silk material to firing and carbonization at 1000°C or below. This hazardous substance decomposer excels in the capability of adsorbing, decomposing and deodorizing hazardous substances, such as foul odor, waste gas, dioxin, VOC and hazardous air pollutants. Specifically, since the firing of silk material is performed at low temperature, flexibility can be maintained so that it becomes feasible to cope with various configurations. Thus, the hazardous substance decomposer can be appropriately used as, for example, a filter of fan heater, air conditioner, air cleaner, automobile and other equipments.

(57) 要約: 有害物質の分解に優れる有害物質分解材を提供する。本発明に係る有害物質分解材は、絹素材を1000°C以下の温度で焼成して炭化した絹焼成体に触媒を担持させたことを特徴とする。悪臭、排気ガス、ダイオキシン、VOC、有害大気汚染物質などの有害物質の吸着、分解、消臭機能に優れる。特に、絹素材を低温で焼成することによって、フレキシブル性が維持され、種々の形状に対応できるので、ファンヒーター、エアコン、空気清浄機、自動車、その他の機器のフィルター等として好適に用いることができる。



WO 2005/007287 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

有害物質分解材およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有害物質分解材およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 絹素材を焼成、炭化した絹焼成体としては、特許文献1等示されるように、電磁波シールド材としての用途が知られている。

この絹焼成体は、第1焼成工程で400〜450℃の低温で焼成し、一旦冷却した後、第2焼成工程で1100〜1200℃で焼成することにより得られるとしている。

特許文献1:特開2002-220745号公報

発明の開示

[0003] ところで、発明者は、絹焼成体について新たな種々の用途を検討したところ、1000℃以下の低温で焼成することによって、吸着作用および顕著な抗菌性が発現されると共に、さらに触媒を担持させることによって、有害物質の分解、消臭作用を発揮することを見出した。

本発明に係る有害物質分解材は、絹素材を1000℃以下の温度で焼成して炭化した絹焼成体に触媒を担持させたことを特徴とする。

このように低温で焼成することによって、絹焼成体にはアミノ酸由来の窒素成分が多く残留し、吸着作用、抗菌性が発現する。絹焼成体における窒素成分は、窒素元素として18wt%〜35wt%含むと好適である。

絹焼成体に賦活処理を施し、表面に多数の微細ホールを形成して表面積を増大させることによって有害物質の吸着性が増し好適である。

前記触媒が白金、フタロシアニン、もしくは酸化チタン等であることを特徴とする。

両端側に通電用の電極を取り付けることによって、数秒で100℃程度まで昇温させることができ、白金の触媒作用を促進させることができる。

また、本発明に係る有害物質分解材の製造方法は、不活性ガス雰囲気中で、第2次焼成温度よりも低い第1次焼成温度までは、毎時100℃以下の昇温速度で昇温し

、この第1次焼成温度で数時間保持して1次焼成する工程と、次いで、1000℃以下の第2次焼成温度まで、毎時100℃以下の昇温速度で昇温し、この第2次焼成温度で数時間保持して2次焼成する工程と、2次焼成体を常温にまで冷却する工程と、この冷却した2次焼成体に触媒を担持させる工程とを含むことを特徴とする。1次焼成後、一旦常温にまで冷却し、次いで2次焼成するようにすると好適である。

前記触媒に、白金、フタロシアニンもしくは酸化チタンを担持させることを特徴とする。請求項7記載の有害物質分解材の製造方法。

また、前記各昇温速度を毎時50℃以下にするとさらに好適である。

また、二次焼成体を高温の水蒸気に晒して賦活処理すると好適である。

[0004] 発明の効果

本発明によれば、悪臭、排気ガス、ダイオキシン、VOC、有害大気汚染物質などの有害物質の吸着、分解、消臭機能に優れる。

特に、絹素材を低温で焼成することによって、フレキシブル性が維持され、種々の形状に対応できるので、ファンヒーター、エアコン、空気清浄機、自動車、その他の機器のフィルター等として好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0005] [図1]粗粒シルクを2000℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

[図2]粗粒シルクを700℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

[図3]粗粒シルクを1000℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

[図4]粗粒シルクを1400℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

[図5]絹素材を700℃で焼成した場合の、FE-SEM写真図である。

[図6]絹素材を2000℃で焼成した場合の、FE-SEM写真図である。

[図7]タバコのヤニから発生するガス成分のガスクロマトグラフィを示す(白金未担持の絹焼成体の場合)。

[図8]タバコのヤニから発生するガス成分のガスクロマトグラフィを示す(白金3wt%担持の絹焼成体の場合)。

[図9]タバコのヤニから発生するガス成分のガスクロマトグラフィを示す(白金0.3wt%担持の絹焼成体の場合)。

[図10]絹焼成体にフタロシアニンを担持させた場合と担持させない場合との硫化水素ガス吸着、分解特性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0006] 本発明に係る有害物質分解材は、絹素材を1000℃以下の比較的低温で焼成すると共に、触媒を担持することによって得られる。

ここで絹素材とは、家蚕あるいは野蚕からなる織物、編物、粉体、綿、糸等の総称である。これらを単独もしくは併用して焼成する。

焼成温度は1000℃以下とすることが肝要である。また焼成雰囲気は、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中、あるいは真空中で行い、絹素材が燃焼して灰化してしまうのを防止する。

触媒は、白金、フタロシアニンもしくは酸化チタンが好適である。

焼成条件は、急激な焼成を避け、複数段に分けて焼成を行うようにする。

例えば、不活性ガス雰囲気中で、第1次焼成温度(例えば500℃)までは、毎時100℃以下、好ましくは毎時50℃以下の緩やかな昇温速度で昇温し、この第1次焼成温度で数時間保持して1次焼成する。次いで、一旦常温にまで冷却した後、第2次焼成温度(例えば700℃)まで、やはり毎時100℃以下、好ましくは50℃以下の緩やかな昇温速度で昇温し、この第2次焼成温度で数時間保持して2次焼成するのである。次いで冷却する。なお、1次焼成後、常温にまで冷却することなく、引き続いて、すなわち、連続してそのまま2次焼成工程に移行してもよい。

なおまた、焼成条件は上記に限定されるものではなく、絹素材の種類、求める絹焼成体の機能等により適宜変更することができる。

上記のように、焼成を複数段に分けて行うこと、また緩やかな昇温速度で昇温して焼成すること、かつ1000℃以下の低い温度で焼成することによって、十数種類のアミノ酸が、非晶性構造と結晶性構造とが入り組んだタンパク高次構造の急激な分解

が避けられ、特に窒素成分が多量に残存することによって、各種の機能が生じることが見出された。

また、500℃～1000℃以下の低温で焼成することによってグラファイト化せず、黒色の艶のある柔軟な(フレキシブル性のある)絹焼成体が得られる。

図1は粗粒シルクを2000℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。2681 cm^{-1} 、1570 cm^{-1} 、1335 cm^{-1} のところにピークが見られることからグラファイト化していることが理解される。

図2、図3、図4は、粗粒シルクをそれぞれ700℃、1000℃、1400℃で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。1400℃の焼成温度になると、ピーク値は低いものの、上記3箇所でのピークが見られる。1000℃以下の焼成温度の場合には、上記の顕著なピークが見られないことから、グラファイト化はほとんど起こっていないと考えられる。

(表1)

元素	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe
W t %	66.1	27.4	2.1	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	3.2	0.2

表1は、家蚕絹紡糸編地を窒素雰囲気中で700℃で焼成した焼成物の電子線マイクロアナライザーによる元素分析結果(半定量分析結果)を示す。

測定条件は、加速電圧:15kV、照射電流:1 μ A、プローブ径:100 μ mである。なお、表中の値は検出元素の傾向を示すものであり、保証値ではない。

表1から明らかなように、27.4wt%という多量の窒素元素が残存していることがわかる。またアミノ酸由来のその他の元素も残存する多元素物であることがわかる。

(表2)

元素	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
W t %	74.6	15.7	5.1	0.3	0.3	0.1	0.7	0.1	0.2	0.2	0.1	2.7

表2は、家蚕絹紡糸編地を窒素雰囲気中で1400℃で焼成した焼成物の電子線マイクロアナライザーによる元素分析結果(半定量分析結果)を示す。

測定条件は、加速電圧:15kV、照射電流:1 μ A、プローブ径:100 μ mである。な

お、表中の値は検出元素の傾向を示すものであり、保証値ではない。

表2から明らかなように、窒素元素の残存量は15.7wt%に減少する。

(表3)

元素	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca
W t %	69.9	24.5	2.7	0.2	0.3	0.0	0.2	0.2	0.4	0.1	1.6

表3は、家蚕不織布を窒素雰囲気中で700℃で焼成した焼成物の電子線マイクロアナライザーによる元素分析結果(半定量分析結果)を示す。

測定条件は、加速電圧:15kV、照射電流:1 μ A、プローブ径:100 μ mである。なお、表中の値は検出元素の傾向を示すものであり、保証値ではない。

表3から明らかなように、24.5wt%という多量の窒素元素が残存していることがわかる。

図5は、絹素材を700℃で焼成した場合の、FE-SEM写真図である。表面に、窒素元素等の、アミノ酸由来の焼成残留物によると思われる薄い膜が見られる。

一方、図6は、絹素材を2000℃の高温で焼成した場合の、FE-SEM写真図であるが、表面がきれいで、上記のような膜の存在が認められない。

(表4)

菌名	植菌数	無加工布菌数	試料菌数	殺菌活性値	静菌活性値
黄色ブドウ球菌	4.3 2.2E+04	7.1 1.2E+07	1.3 2.0E+01	3.0	5.8
肺炎桿菌	4.4 2.6E+04	7.5 3.0E+07	1.3 2.0E+01	3.1	6.2
MRSA	4.4 2.6E+04	7.1 1.4E+07	1.3 2.0E+01	3.1	5.8
大腸菌	4.3 1.8E+04	7.5 2.9E+07	1.3 2.0E+01	3.0	6.2
緑膿菌	4.2 1.7E+04	7.0 1.1E+07	1.3 2.0E+01	2.9	5.7

表4は、家蚕織地を窒素雰囲気中で700℃で焼成した焼成物の抗菌性試験結果を示す。

試験はJIS L 1902 定量試験(統一試験方法)に従って行った。

無加工布は標準綿布を使用。表中、無加工布菌数とは、無焼成の布に植菌して増

殖した菌数を示す。

なお、表中の、例えば、 2.2×10^4 とは、 2.2×10^4 のことであり、4.3はその対数値である。

表4から明らかなように、無加工布の場合、菌が大幅に増殖したが、焼成試料布の場合、いずれの菌も大幅に減少し、抗菌作用があることがわかる。

このように、抗菌作用を有することは、前記のように、複数段による焼成、緩やかな昇温速度、 1000°C 以下の低温焼成により、アミノ酸由来の、特に窒素元素が大量に残存することに起因すると推測される。

このように抗菌作用を有することから、マスクの材料などとして好適に利用できる。

本発明に係る有害物質分解材では、上記のようにして得られた絹焼成体にさらに触媒を担持させる。

触媒としては、白金、フタロシアニン、酸化チタンが好適である。

この触媒の担持方法は通常の工程で行える。

たとえば、絹焼成体を、硝酸溶液あるいは過酸化水素水中に浸漬して前処理、乾燥をした後、絹焼成体に塩化白金酸溶液を塗布、あるいは絹焼成体を該溶液中に浸漬して絹焼成体に白金を担持させるようにする。同様に、前記前処理をした絹焼成体に、フタロシアニン溶液あるいは酸化チタン溶液を噴霧するとか、絹焼成体をこれら溶液に浸漬するなどして、絹焼成体表面にフタロシアニンあるいは酸化チタンを担持させるのである。

また、これら触媒を担持する前に、絹焼成体表面を賦活処理し、表面に凹凸を形成して、表面積を増大させることにより、有害物質の吸着機能をより発揮させることができる。なお、通常吸着量が飽和になった場合、その吸着能力はほとんど発揮されなくなるが、担持された触媒により吸着された有害物質が分解されるので、この吸着機能は半永久的に持続させることが可能となる。

これら触媒の有害物質分解機能等は公知であるが、例えば、白金の場合には、 100°C 以上に加温されることによって触媒機能を発揮し、ほとんど全ての有害物質を分解し、消臭する。特に、アンモニア、トリメチルアミン、スカトール、インドール類、ニコチン、アセトアルデヒド、フェノール類などの分解に有効である。

白金を担持した有害物質分解材を加温するために、有害物質分解材の両端部に電極(図示せず)を取り付け、この電極を介して通電することにより、有害物質分解材自体を昇温させるようにすると好適である。

上記のように、1000℃以下の低温で焼成して得られた絹焼成体は、前記のようにグラファイト化しておらず、導電性は有するものの、導電性はグラファイトに比較すれば低い。そのため、通電することによって抵抗成分によって自ら発熱し昇温する。

実験によれば、印加電圧にもよるが、1〜2秒間で120℃程度まで瞬時に上昇し、7秒間程度で200℃位まで昇温して安定する。このように熱応答性に優れる利点がある。

なお、上記のように低温で焼成して得られた絹焼成体の場合であっても、420℃程度の温度まで耐熱性があり、分解してぼろぼろになったりなどしない。

例えば灯油を用いるファンヒーターなどの場合には、通常、スイッチを投入した後、点火までに数秒間を要し、その間に燃料ガスによるいやな臭いが発散するが、上記の電極付きの有害物質分解材をフィルター状に形成して、ファンヒーターの排気ガス通路などに配置し、ファンヒーターのスイッチ投入と同時にフィルターに通電するようにすれば、瞬時に温度が上昇し、触媒機能が發揮されて燃料ガスの臭気成分が、分解、消臭される。

有害物質分解材をフィルター状に形成するには、絹素材に、シート状の織布、編地、粉体あるいは不織布を用いるようにすればよい。このシート状の絹素材を上記のように焼成し、触媒を担持させた場合にも、フレキシブル性が維持され、どのような形状にも対応できるので、フィルターとして極めて便利に使用できる。

ファンヒーターのフィルター以外にも、エアコンその他のフィルターとして用いて好適である。

次に、触媒としてフタロシアニンを担持させた場合には、常温で触媒作用を發揮する。フタロシアニンの場合には、特に硫黄系化合物の分解に好適であり、メチルメルカプタン、硫化水素、ジスルフィド、スカトール、ニコチン、アセトアルデヒド、フェノール類などの分解、消臭に好適である。

また、触媒として酸化チタンを用いた場合には、公知のように、紫外線の存在下で、

ほとんど全ての有害物質を分解、消臭する。特に、メチルメルカプタン、硫化水素、スカトール、アンモニア、トリメチルアミン、ジスルフィド、ニコチンなどの分解、消臭に有効である。

これらの触媒を担持させた有害物質分解材もフィルター状にして用いると特に好適である。

実施例 1

[0007] 絹素材を、窒素ガス雰囲気中で、第1次焼成温度(450℃)まで、毎時50℃程度の緩やかな昇温速度で昇温し、この第1次焼成温度で5時間保持して1次焼成した。次いで、一旦常温にまで冷却した後、窒素ガス雰囲気中で、第2次焼成温度(700℃)まで、やはり毎時50℃程度の緩やかな昇温速度で昇温し、この第2次焼成温度で5時間保持して2次焼成した。次いで冷却して、図5に示す絹焼成体を得た。

この絹焼成体を850℃の水蒸気に晒して賦活処理をしたところ、絹焼成体の表面に多数の微小ホール(直径0.1nm〜数十nm程度)が形成され、表面積を約1000倍に増大させることができた。

この絹焼成体を、硝酸溶液あるいは過酸化水素水に浸漬して前処理をして後、上記のように、絹焼成体に、塩化白金酸溶液、フタロシアニン溶液、あるいは酸化チタン溶液を塗布、噴霧し、あるいは絹焼成体をこれら容器に浸漬し、乾燥して、これら触媒を担持した有害物質分解材を得た。

この有害物質分解材はいずれも有害物質の、吸着、分解、消臭性に優れた機能を発揮した。

上記のようにして白金を触媒として担持させた絹焼成体、および触媒を担持させない絹焼成体に、タバコのヤニ(タール成分)を付着させ、ヤニの分解性試験を行った。

実験は、まず、密閉した箱の中でタバコを燃やし、一緒に箱の中に入れた絹焼成体(白金未担持、白金3wt%担持、白金0.3wt%担持)それぞれにタバコのヤニを付着させた。そして、このヤニの付着した絹焼成体を別のバッグの中に収容し、通電加熱治具(図示せず)を装着し、加熱し、これにより発生したバッグ内のガスをガスクロマトグラフィにかけて分析した。

図7は、白金未担持の絹焼成体の場合、図8は白金3wt%担持した絹焼成体の場合、図9は白金0.3wt%担持した絹焼成体の場合を示す。白金未担持の場合(図7)、絹焼成体に付着したヤニが、加熱によりそのままガスとして発生する。すなわち、ヤニは分解されていない。これに対し、白金を担持させたものの場合、特に3wt%担持させたものの場合には、白金触媒が加熱により触媒活性を示し、ヤニが分解され、ガスがほとんど発生しないことがわかる(図8)。

また、図10は、上記のようにして、フタロシアニンを触媒として担持させた絹焼成体、および触媒を担持させない絹焼成体による硫化水素ガスの吸着濃度曲線を示すグラフである。

この実験は、5リットルの試験バッグに、ごく微量の絹焼成体を入れ、所定濃度の硫化水素ガスをバッグ中に導入し、所定時間経過後の硫化水素ガスの濃度変化を調べたものである。

図10からわかるように、フタロシアニンを担持した絹焼成体は、フタロシアニンを担持させなかった絹焼成体に比較して硫化水素ガスの吸着、分解速度が速い。また、濃度が0ppmになったとき、再度硫化水素ガスをバッグ中に導入した場合も、フタロシアニンを担持させた絹焼成体の方が、硫化水素ガスの吸着、分解速度が速い状態が維持されていることがわかった。

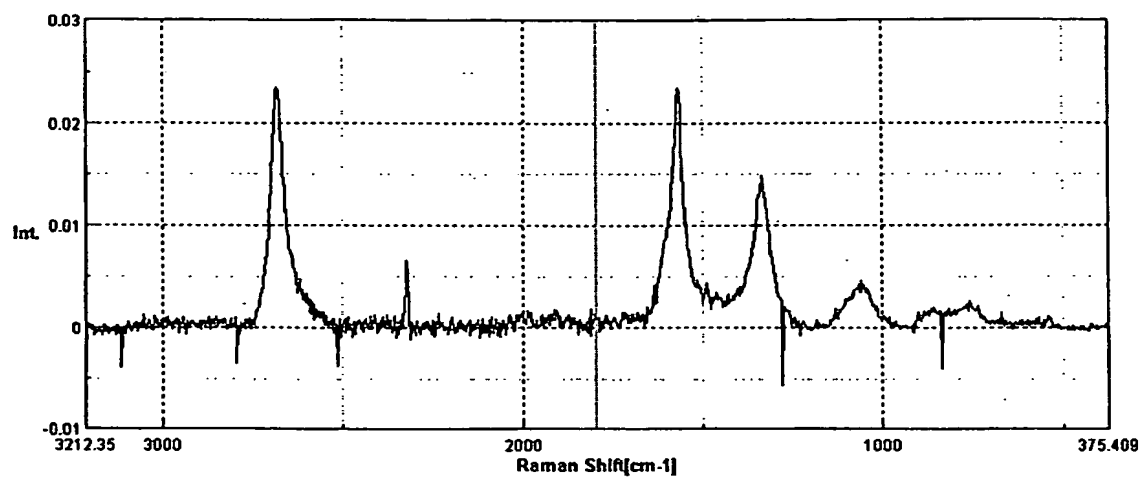
請求の範囲

- [1] 絹素材を1000℃以下の温度で焼成して炭化した絹焼成体に触媒を担持させたことを特徴とする有害物質分解材。
- [2] 前記絹焼成体が窒素元素を18wt%～35wt%含むことを特徴とする請求項1記載の有害物質分解材。
- [3] 前記絹焼成体が賦活処理されて表面に多数の微細ホールが形成されていることを特徴とする請求項1または2記載の有害物質分解材。
- [4] 前記触媒が白金であることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の有害物質分解材。
- [5] 前記触媒がフタロシアニンであることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の有害物質分解材。
- [6] 前記触媒が酸化チタンであることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の有害物質分解材。
- [7] 両端側に通電用の電極を取り付けたことを特徴とする請求項4記載の有害物質分解材。
- [8] 括弧不活性ガス雰囲気中で、第2次焼成温度よりも低い第1次焼成温度までは、毎時100℃以下の昇温速度で昇温し、この第1次焼成温度で数時間保持して1次焼成する工程と、
次いで、1000℃以下の第2次焼成温度まで、毎時100℃以下の昇温速度で昇温し、この第2次焼成温度で数時間保持して2次焼成する工程と、
2次焼成体を常温にまで冷却する工程と、
この冷却した2次焼成体に触媒を担持させる工程とを含むことを特徴とする有害物質分解材の製造方法。
- [9] 1次焼成後、一旦常温まで冷却した後、2次焼成することを特徴とする請求項8記載の有害物質分解材の製造方法。
- [10] 前記触媒に、白金、フタロシアニンもしくは酸化チタンを担持させることを特徴とする請求項8または9記載の有害物質分解材の製造方法。
- [11] 前記各昇温速度を毎時50℃以下にすることを特徴とする請求項8または9記載の有害物質分解材の製造方法。

害物質分解材の製造方法。

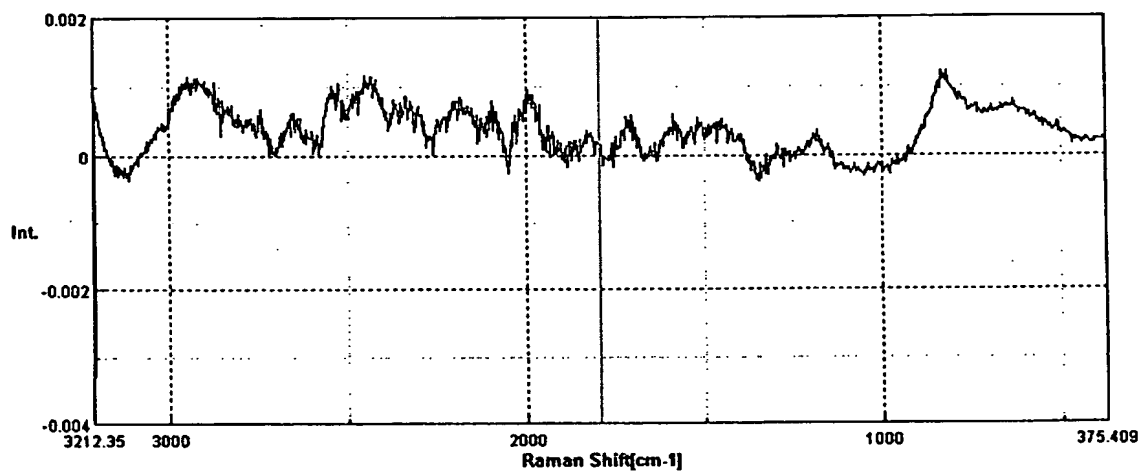
- [12] 二次焼成体を高温の水蒸気に晒して賦活処理する工程を含むことを特徴とする請求項8または9記載の有害物質分解材の製造方法。

[図1]



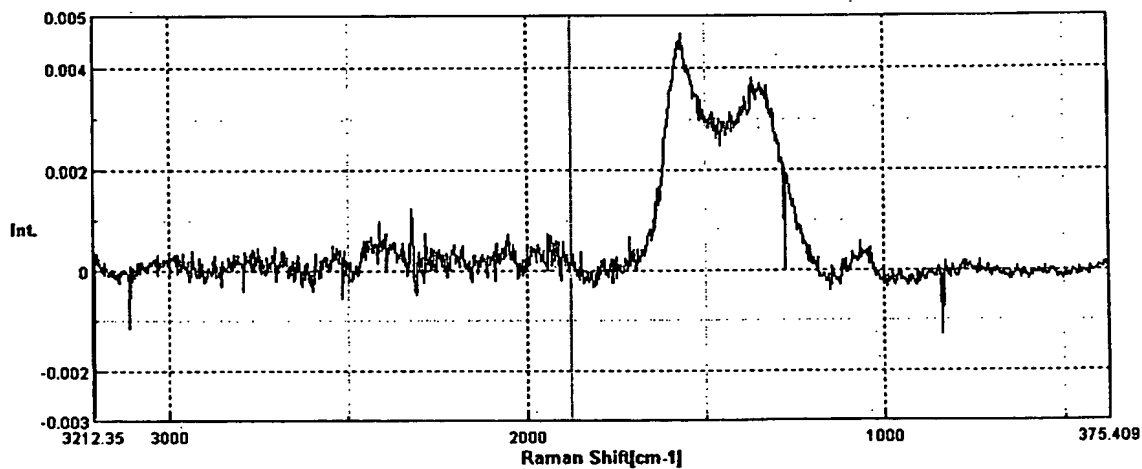
2000°C

[図2]



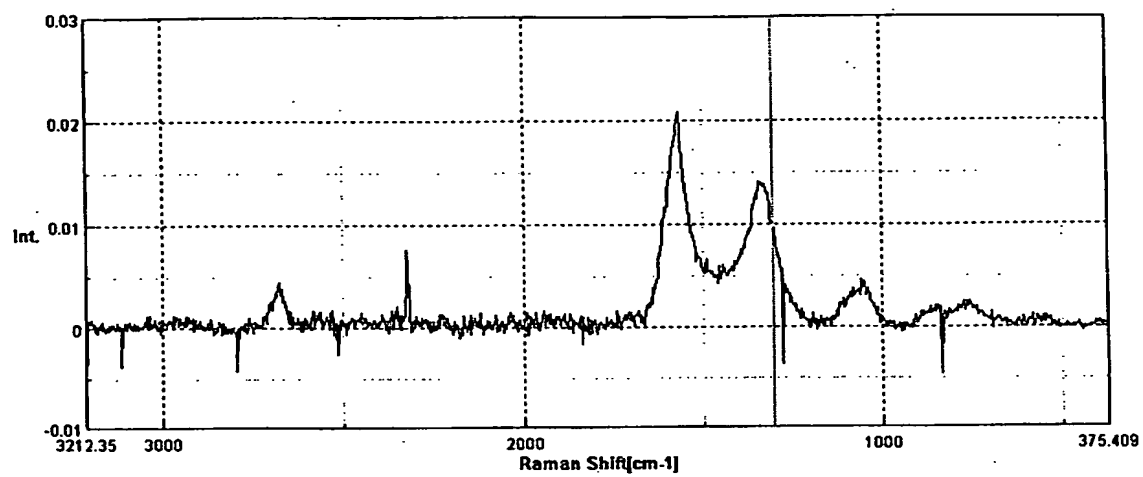
700°C

[図3]



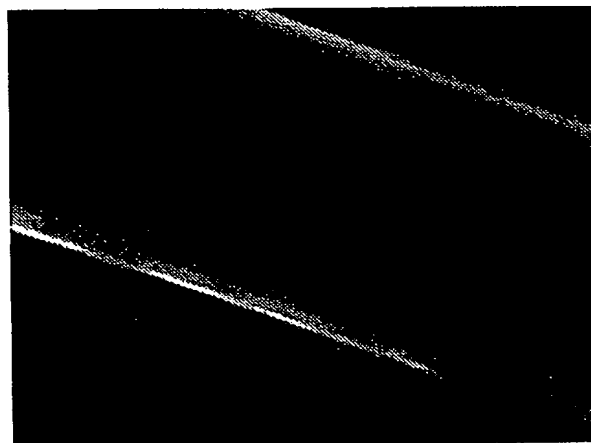
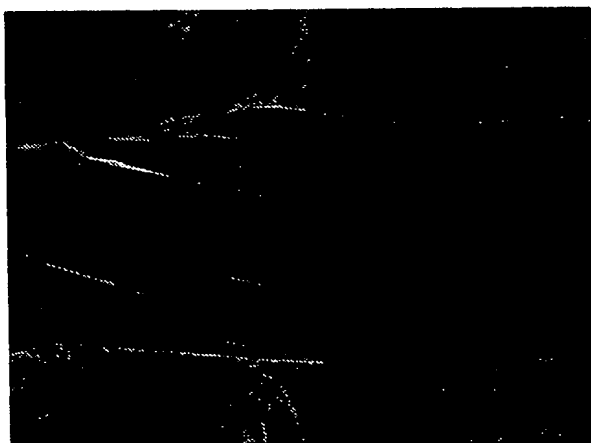
1000°C

[図4]



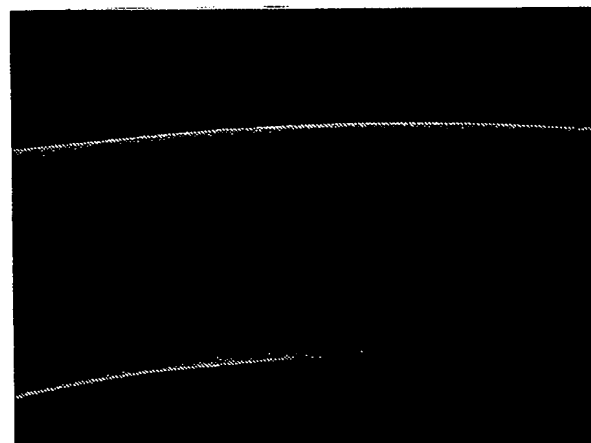
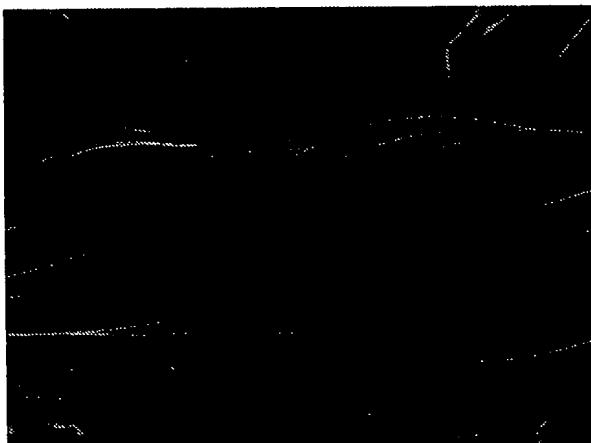
1400°C

[図5]



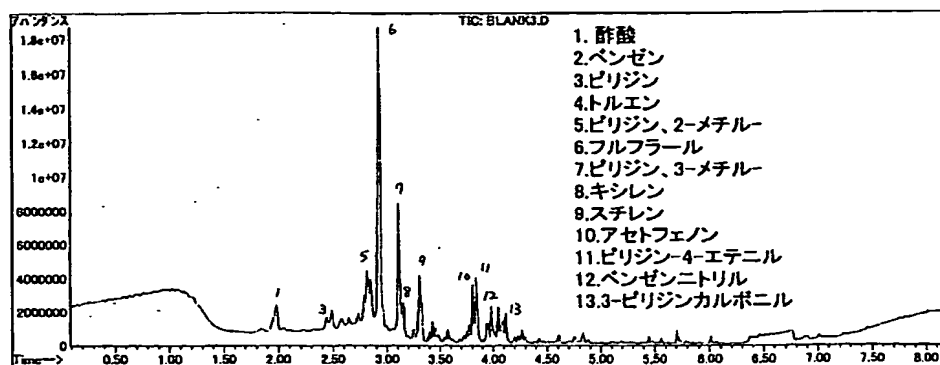
FE-SEM 700°C

[図6]

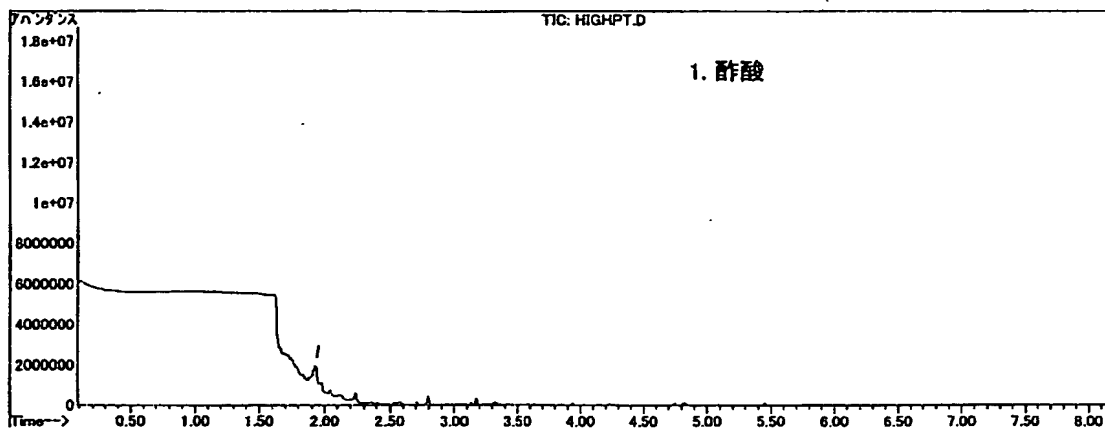


FE-SEM 2000°C

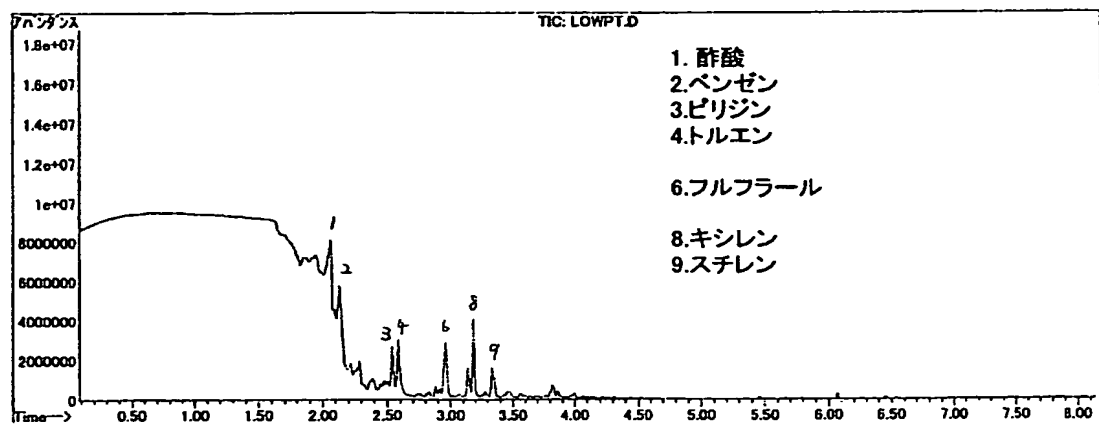
[図7]



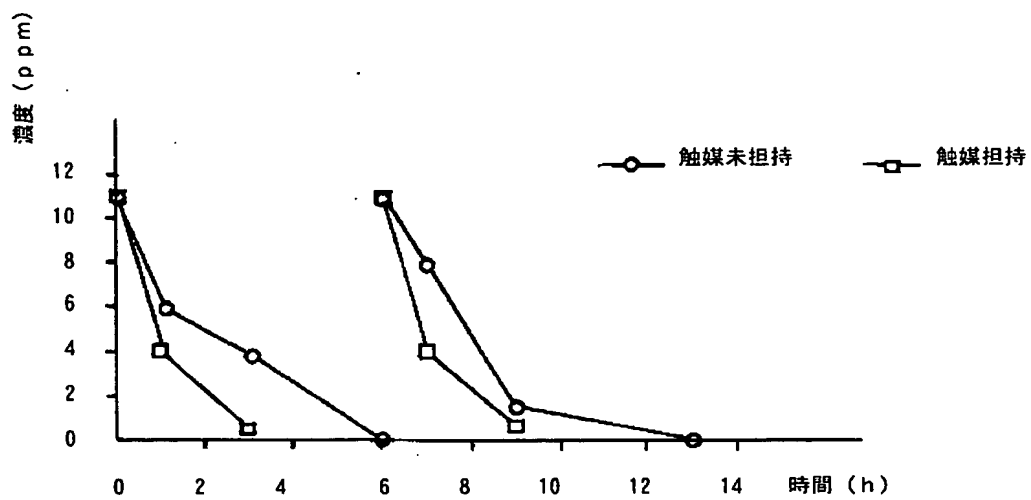
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J27/24, B01D53/86, B01J31/02, B01J32/00, C01B31/10, D01F9/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, C01B31/10, D01F9/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Tomohito ITO et al., "Seidenteki Shuho ni yoru Ichihoko Hairetsu Shita Titanium Tube no Sakusei", Proceedings of Annual Meeting of the Institute of Electrostatics Japan '00, 12 September, 2000 (12.09.00), pages 265 to 266	1-7
A	JP 47-22394 A (Fujikura Densen Kabushiki Kaisha), 07 October, 1972 (07.10.72), Claims; page 2, lower left column, lines 1 to 12; examples (Family: none)	1-7.

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 October, 2004 (07.10.04)

Date of mailing of the international search report
26 October, 2004 (26.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010138

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-7 relate to a hazardous substance decomposer wherein a catalyst is supported on a silk firing product. Claims 8-12 relate to a process for producing a hazardous substance decomposer wherein a catalyst is supported on a secondary firing product.

It does not appear that these constitute one invention or a group of inventions linked with each other so as to form a single general inventive concept.

(Claims 8-12 do not recite firing of a silk material, so that claims 1-12 do not share any identical technical feature.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-7

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ B01J27/24, B01D53/86, B01J31/02, B01J32/00, C01B31/10, D01F9/18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ B01J21/00-38/74, C01B31/10, D01F9/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus (JOIS), CA (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	伊藤友仁他, 静電的手法による一方向配列したチタニアチューブの 作製, 静電気学会講演論文集'00, 2000.09.12, p.265-266	1-7
A	JP 47-22394 A (藤倉電線株式会社) 1972.10.07, 請求項, 第2頁左下欄第1行-第12行, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.10.2004	国際調査報告の発送日 26.10.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 廣野 知子	4G 3129
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-7は、絹焼成体に触媒を担持する、有害物質分解材に関するものである。
請求の範囲8-12は、2次焼成体に触媒を担持する、有害物質分解材の製造方法に関するものである。

これらは、一の発明であるとも、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとも認められない。

(請求の範囲8-12には絹素材を焼成することが記載されておらず、請求の範囲1-12は同一の技術的な特徴を有していない。)

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-7.

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。